

MANUFACTURE OF SOLID ELECTROLYTIC CAPACITOR

Patent number: JP2000232036
Publication date: 2000-08-22
Inventor: HOSHINO KENJI; YOSHIDA MASANORI; TSUJIKAWA YOSHIHIKO; HASHIMOTO HIDEO; TANAHASHI MASAKAZU; KATO TOSHITAKA
Applicant: MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD
Classification:
- international: H01G9/028
- european:
Application number: JP19990032508 19990210
Priority number(s):

Abstract of JP2000232036

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the productivity of a solid electrolytic capacitor by reducing the ESR by forming a conductive high polymer layer by dipping an anode conductor in a polymeric liquid prepared by adding a monomer to a suspension containing conductive polymer particles.

SOLUTION: Chemically formed sintered pellets are obtained by chemically forming dielectric layers 2 on the surfaces of fine sintered particles 1 of tantalum which is a valve metal by using the particles 1 as anode conductors. After the pellets are dipped in a monomer solution, solid electrolyte layers 3 of a conductive macromolecular polymer are formed on the surfaces of the dielectric layers 2 in the pores of the pellets. Then conductive high polymer layers 4 composed of EDT polymer are formed on the surfaces of the electrolyte layers 3 by repeating a step of dipping the pellets carrying the electrolyte layers 3 in a suspension prepared by adding EDT to the suspension after adjustment by polymerizing, for example, ethylene dioxythiophene with EDT, a step of pulling out the pellets, and a step of making EDT polymerization. Since the high polymer layers 4 have uneven surfaces formed of conductive polymer particles, the joint surfaces of the layers 4 which come into contact with cathode conductor layers 5 formed on the layers 4 increase and the ESR is reduced.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-232036
(P2000-232036A)

(43) 公開日 平成12年8月22日 (2000.8.22)

(51) IntCl.⁷
H 0 1 G 9/028

識別記号

F I
H 0 1 G 9/02

テ-マコ-ト* (参考)

3 3 1 H

審査請求 有 請求項の数15 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平11-32508

(22) 出願日 平成11年2月10日 (1999.2.10)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 星野 賢二

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 吉田 雅憲

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人 100062144

弁理士 青山 葆 (外2名)

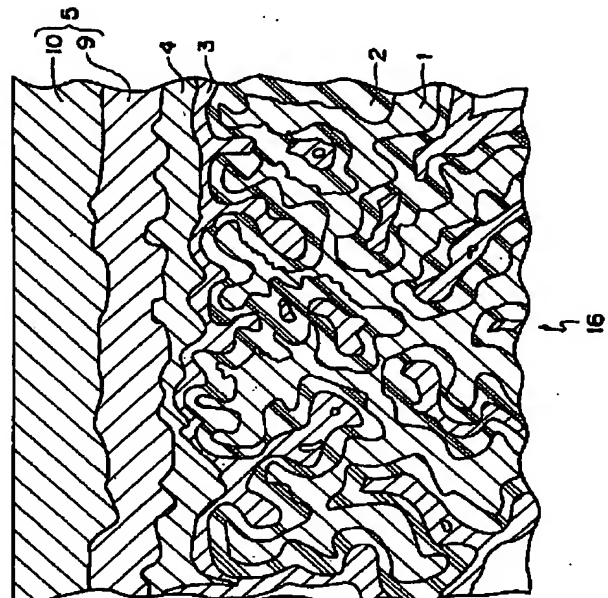
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体電解コンデンサの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 低減されたESRを有する固体電解コンデンサを生産性よく製造することができる固体電解コンデンサの製造方法を提供する。

【解決手段】 導電性ポリマー粒子を含有する懸濁液に該導電性ポリマーの基本単位であるモノマーを添加して重合液を調製し、誘電体層2を介して電解質層3が形成されている陽極導体1を、重合液に浸漬して、該電解質層3上に導電性ポリマー粒子を含有する導電性高分子層4を形成した。



Best Available Copy



1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 弁金属からなる陽極導体、該陽極導体の表面に形成された誘電体層、該誘電体層の表面に形成された固体電解質層、及び該固体電解質層の表面に設けられた陰極導体層を有する固体電解コンデンサの製造方法において、

上記製造方法は、導電性ポリマー粒子を含有する懸濁液に該導電性ポリマーの基本単位であるモノマーを添加して重合液を調製する重合液調製工程と、

上記誘電体層が形成されている上記陽極導体を上記重合液に浸漬して、該誘電体層上に上記導電性ポリマー粒子を含有する導電性高分子層を形成する導電性高分子層形成工程とを含んでいて、

上記導電性高分子層を上記固体電解質層とする固体電解コンデンサを製造することを特徴とする固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項 2】 弁金属からなる陽極導体、該陽極導体の表面に形成された誘電体層、該誘電体層の表面に形成された固体電解質層、及び該固体電解質層の表面に設けられた陰極導体層を有する固体電解コンデンサの製造方法において、

導電性ポリマー粒子を含有する懸濁液に該導電性ポリマーの基本単位であるモノマーを添加して重合液を調製する重合液調製工程と、

上記誘電体層を介して上記電解質層が形成されている上記陽極導体を、上記重合液に浸漬して、該電解質層上に上記導電性ポリマー粒子を含有する導電性高分子層を形成する導電性高分子層形成工程とを含んでいることを特徴とする固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項 3】 上記重合液は、上記モノマーを含有するモノマー溶液と酸化作用を有する酸化剤溶液と上記懸濁液とが調製されたもの、又は上記モノマーを含有するモノマー溶液と酸化作用を有する上記懸濁液とが調製されたもののいずれかであることを特徴とする請求項 1 記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項 4】 上記重合液は、上記モノマーを含有するモノマー溶液と酸化作用を有する酸化剤溶液と上記懸濁液とが調製されたもの、又は上記モノマーを含有するモノマー溶液と酸化作用を有する上記懸濁液とが調製されたもののいずれかであることを特徴とする請求項 2 記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項 5】 上記懸濁液は、上記モノマーを含有するモノマー溶液と酸化剤を含有する酸化剤溶液とを混合させ、上記モノマーを酸化重合反応させ、該酸化重合反応が完了するまで上記導電性ポリマーを生成させたものであることを特徴とする請求項 1 ないし 4 のいずれか一つに記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項 6】 上記モノマー溶液と上記酸化剤溶液との混合液中の上記モノマーのモル数を、上記酸化剤のモル数の 0.1 倍ないし 0.9 倍とすることを特徴とする請

(2)



特開 2000-232036

2

求項 5 記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項 7】 -5℃ないし 70℃の雰囲気温度で上記懸濁液を調製することを特徴とする請求項 5 又は 6 記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項 8】 上記酸化剤が、3 価の鉄イオンの錯体であることを特徴とする請求項 5 ないし 7 のいずれか一つに記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項 9】 上記導電性高分子層は、上記陰極導体に密接するように可塑性又は柔軟性の少なくともいずれか一方を備えていることを特徴とする請求項 1 ないし 8 のいずれか一つに記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項 10】 上記導電性高分子層に含有される上記導電性ポリマー粒子の重量は、該導電性高分子層の重量の 30%以下であることを特徴とする請求項 1 ないし 9 のいずれか一つに記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項 11】 上記導電性ポリマー粒子の寸法が、100 μm 以下であることを特徴とする請求項 1 ないし 10 のいずれか一つに記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項 12】 上記モノマーが、複素環式有機化合物又は芳香族有機化合物であることを特徴とする請求項 1 ないし 11 のいずれか一つに記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項 13】 上記モノマーが、ピロール、ピロールの誘導体、チオフェン、チオフェンの誘導体、フラン、フランの誘導体、セレンフェン、セレンフェンの誘導体、アニリン、アニリンの誘導体、フェニレン、フェニレンの誘導体、ナフタレン、ナフタレンの誘導体、アントラセン、アントラセンの誘導体、ピレン、ピレンの誘導体、アズレン、アズレンの誘導体、及び 3, 4-エチレンジオキシチオフェンからなる群から一つ選択されたものであることを特徴とする請求項 1 ないし 12 のいずれか一つに記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項 14】 上記モノマーが 3, 4-エチレンジオキシチオフェンであり、上記酸化剤が p-トルエンスルホン酸鉄 (III) であることを特徴とする請求項 5 ないし 8 のいずれか一つに記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項 15】 上記モノマー溶液に含有される 3, 4-エチレンジオキシチオフェンのモル数が、上記酸化剤溶液に含有される p-トルエンスルホン酸鉄 (III) のモル数の 0.05 倍ないし 0.4 倍であることを特徴とする請求項 14 記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】本発明は、固体電解コンデンサの製造方法に関し、詳細には導電性高分子層を備えている固体電解コンデンサの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、固体電解コンデンサが使用される電子機器において、集積回路の高周波化、大電流化が著しい。これに伴い、等価直列抵抗（以下、ESRと呼ぶ）が低く、容量が大きい固体電解コンデンサが求められている。通常、固体電解コンデンサは、陽極導体、誘電体層、固体電解質層、陰極導体層が上記の順で配置された構造をとる。

【0003】次に、固体電解コンデンサの製造方法について説明する。まず、タンタル、アルミニウム等の皮膜形成性弁作用金属の焼結体ペレットを陽極導体にして、焼結体ペレットを電解質溶液中で陽極酸化して、その表面に誘電体層を形成する。次に、誘電体層を有する焼結体ペレットを硝酸マンガンを浸漬し、焼結することで誘電体層の表面に二酸化マンガンの固体電解質層を形成する。最後に、固体電解質層上に陰極導体層を形成することで固体電解コンデンサは完成する。

【0004】ESRを決定する要因は、コンデンサ充放電の導電経路となる固体電解質層、陽極導体、陰極導体層、陰陽極導体端子、及び誘電層が各々有する抵抗であり、その主要因は固体電解質であると考えられている。

【0005】上記要因を鑑みて、従来固体電解質として利用されている二酸化マンガンは導電率 $0.1 \sim 1 \text{ S/cm}$ 程度であるから、これより高い導電率を有する導電性高分子化合物が見出された。導電性高分子化合物である、例えばポリピロールで固体電解質層を形成した場合、 100 S/cm 程度の高導電率を有し、経時的安定性、耐熱耐湿性を備えている、高周波特性の良好なタンタル固体電解コンデンサが得られる（特開平2-130906号を参照のこと）。

【0006】このような導電性高分子化合物である固体電解質層を誘電体層の表面に形成するためには、誘電体層は非導電性であるから化学重合を用いる。化学重合法は、モノマー溶液と酸化剤として作用する化合物とを混合した混合溶液に誘電体層を形成した焼結体ペレットを浸漬する方法、あるいは誘電体層を形成した焼結体ペレットにモノマー溶液を含浸させ、さらにこれを酸化剤溶液に浸漬する方法等があり、このようにして、焼結体ペレットの細孔内部に形成された誘電体層の表面に導電性高分子層が形成される。

【0007】また、前述した化学重合法により形成した導電性高分子層を予備電極層として、電解重合を行い、十分な量の固体電解質層を確保してもよい。この場合、モノマーを含有する電解液中に導電性高分子層を備えている焼結体ペレットを浸漬し、該導電性高分子層を電極と接触させて陽極とし、陰極板を重合液中に取り付け、両電極間に電圧を印加して、電解重合によって導電性高分子層を成長させる。このような焼結体ペレットの細孔深部の誘電体層の表面に形成された導電性高分子層は、固体電解質層として、この後に形成される陰極導電体層

に導通する。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述したような導電性高分子層には、以下に説明するような問題点があった。化学重合で生成する導電性高分子層の成長は、焼結体ペレットの表面に粒子状に生成されるポリマーの吸着積層に依存するので、焼結体ペレットの微細孔空隙に浸透する重合液量が制限され、かつ、モノマーの溶媒に対する溶解度が制限されることから、導電性高分子層の成長速度が遅く、導電性高分子層の膜厚が不足する場合があるので生産性に劣る。また、化学重合によって形成した導電性高分子の強度は充分でない。つまり、化学重合によって導電性高分子層を形成した場合、このようなことによって、焼結体の表面部の誘電体層が損傷され、漏れ電流が発生し、コンデンサが劣化するという問題点があった。

【0009】また、電解重合によって形成される導電性高分子層は、化学重合によって形成されるものと比較して、高い導電率を有し強固でかつ平滑である。しかしながら、電解重合によって形成される導電性高分子層は強固でかつ平滑である故、陰極導体層との密着性が悪く、陰極導体層との接触面積の増加も図りにくいという問題点があった。

【0010】さらに、上述したような導電性の高い導電性高分子で電解質層を形成しても、固体電解コンデンサもESRは一定値以下にはならないという問題点があった。

【0011】本発明は上記課題を鑑みてなされたものであり、低減されたESRを有する固体電解コンデンサを生産性よく製造することができる固体電解コンデンサの製造方法を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記課題について検討すると、コンデンサのESRは、導電経路における誘電体層、電解質層等の各構成部が有する抵抗の合計値に比較して、はるかに大きいことが判明した。また、陰極導体層は、導電性粒子を含有するサスペンション塗料を、電解質層が形成された焼結体ペレットの表面に塗布し、乾燥固化することで形成されるものであり、導電性粒子は他の導電性粒子及び電解質層と接合して陰極導体層内に導電性を発現するものであるが、固体電解質層と導電性粒子との接合に依存する電気抵抗が極めて大きいことが判明した。つまり、ESRの主な要因は、これまで考えられていたように電解質層ではなく、陰極導体層に含まれる導電性粒子と固体電解質層との接触抵抗に起因していることが判明した。

【0013】上記課題を解決するため、固体電解質層と陰極導体層との界面に、可塑性又は柔軟性が大きい導電性高分子化合物からなる導電性高分子層を形成し、導電性高分子層と陰極導体層の導電性微粒子との接合面積を

増大させた。さらに、図4に示すように、導電性高分子層4に可塑性又は柔軟性を有する導電性微粒子8を混在させ、導電性高分子層4の界面12に凹凸を設け、導電性高分子層4と陰極導体層9との接合面積をさらに増大させた。このような導電性高分子層4を設けることで、コンデンサのESRが減少する。

【0014】次に、導電性高分子層の形成方法について説明する。まず、モノマーとこのモノマーと等モル数程度の酸化剤を混合して混合液を調製する。この混合液中で、モノマーを酸化重合させ、モノマーの導電性ポリマー粒子を生成させる。この混合液の導電性ポリマー粒子の濃度が所定値を満たしている間に、かかる混合液に電解質層が形成された焼結体ペレットを浸漬させ、その外層部に混合液を塗布した後、溶媒を除去し、重合させることで、電解質層上に導電性ポリマー粒子を内包する導電性の導電性高分子層が形成される。

【0015】詳細には、混合液は、モノマーを含有するモノマー溶液と酸化剤を含有する酸化剤溶液とを混合し、雰囲気温度を室温〜70℃にしてモノマーを酸化重合させて導電性ポリマーを生成したものである。この混合液中の導電性ポリマー粒子濃度は、図5に示すように、経時的に変化するので、焼結体ペレットを浸漬することができる時間は、 t_1 に限定される。従って、接合用電解質層を形成する工程は、煩雑かつ冗長になり、生産性に問題点があった。

【0016】本発明の固体電解コンデンサの製造方法は、固体電解コンデンサの導電性高分子層を生産性の高い方法で製造するものである。具体的に、本発明の固体電解コンデンサの製造方法は、導電性ポリマー粒子を含有する懸濁液に導電性ポリマーの基本単位であるモノマーを添加して重合液を調製する重合液調製工程と、誘電体層が形成されている陽極導体を重合液に浸漬して、誘電体層上に導電性ポリマー粒子を含有する導電性高分子層を形成する導電性高分子層形成工程とを含んでいて、導電性高分子層を固体電解質層とする固体電解コンデンサを製造するものである。

【0017】また、本発明の固体電解コンデンサの製造方法は、誘電体層を介して電解質層が形成されている陽極導体を、上記重合液に浸漬して、電解質層上に導電性ポリマー粒子を含有する導電性高分子層を形成するものであってもよい。

【0018】本発明の固体電解コンデンサの製造方法において、重合液は、モノマーを含有するモノマー溶液と酸化作用を有する酸化剤溶液と懸濁液とが調製されたもの、又はモノマーを含有するモノマー溶液と酸化作用を有する懸濁液とが調製されたもののいずれかであるのが好ましい。

【0019】さらに、本発明の固体電解コンデンサの製造方法は、懸濁液を、モノマーを含有するモノマー溶液と酸化剤を含有する酸化剤溶液とを混合させ、モノマー

を酸化重合反応させ、該酸化重合反応が完了するまで導電性ポリマーを生成させたものとするのが好ましい。また、−5℃ないし70℃の雰囲気温度で、上記懸濁液と調製するのがさらに好ましい。

【0020】また、本発明の固体電解コンデンサの製造方法は、酸化剤を3価の鉄イオンの錯体とするのが好ましい。

【0021】また、本発明の固体電解コンデンサの製造の製造方法において、モノマー溶液と酸化剤溶液との混合液中のモノマーのモル数が、酸化剤のモル数の0.1倍ないし0.9倍であるのが好ましい。

【0022】さらに、本発明の固体電解コンデンサの製造方法は、導電性高分子層を、陰極導体に密接するように可塑性又は柔軟性の少なくともいずれか一方を備えているものとするので、ESRがさらに低減された固体電解コンデンサを製造することができる。

【0023】また、本発明の固体電解コンデンサの製造方法は、導電性高分子層に含有される上記導電性ポリマー粒子の重量を、導電性高分子層の重量の30%以下とし、さらに、導電性ポリマー粒子の寸法を、100μm以下とするのが好ましい。

【0024】具体的には、本発明の固体電解コンデンサの製造方法は、モノマーを複素環式有機化合物又は芳香族有機化合物とするのが好ましく、さらに具体的には、モノマーを、ピロール、ピロールの誘導体、チオフェン、チオフェンの誘導体、フラン、フランの誘導体、セレンフェン、セレンフェンの誘導体、アニリン、アニリンの誘導体、フェニレン、フェニレンの誘導体、ナフタレン、ナフタレンの誘導体、アントラセン、アントラセンの誘導体、ピレン、ピレンの誘導体、アズレン、アズレンの誘導体、及び3,4-エチレンジオキシチオフェンからなる群から一つ選択されたものとするのが好ましい。

【0025】より詳細には、本発明の固体電解コンデンサの製造方法は、モノマー溶液に含有される3,4-エチレンジオキシチオフェンのモル数が、酸化剤溶液に含有されるp-トルエンスルホン酸鉄(III)のモル数の0.05ないし0.4倍であるように、モノマー溶液と酸化剤溶液とを混合して懸濁液を調製するのが好ましい。

【0026】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態の固体電解コンデンサについて説明する。本実施の形態の固体電解コンデンサは、固体電解質層と陰極導体層との間に導電性高分子化合物からなる導電性高分子層を備えている。この導電性高分子層は、陰極導体層と密接することができるように可塑性及び柔軟性の少なくとも一方を有し、導電性ポリマー粒子によって形成された凹凸を有する。この導電性ポリマー粒子からなる凹凸によって、陰極導体層と導電性高分子層とが接触する接合面が増大される。

【0027】次に、導電性高分子層を形成する方法について説明する。最初に導電性ポリマー粒子を含有する懸濁液にかかる導電性ポリマーの基本単位であるモノマーを混合して重合液を調製する。次に、誘電体層を介して電解質が形成されている陽極導体を上記重合液に浸漬させることで、電解質層上に導電性高分子層が形成される。この工程で利用される懸濁液は、導電性ポリマー濃度の経時的変化がないものであり、以下に説明する検証に基づいて得たものである。

【0028】固体電解コンデンサの導電性高分子層として利用することができる導電性を有する導電性高分子化合物は、酸化剤でモノマーを脱水素反応させ、重合合成させたものである。具体的には、ピロール、チオフェンやその誘導体である複素環式化合物は、主に2, 5位の水素脱離を伴いながら結合して重合合成され、芳香族化合物はパラ位で結合し重合合成される。

【0029】例えば、酸化剤による酸化重合によって、 n 個のピロールから合成されてなるポリピロールの重合体高分子鎖 $PPy(n)$ の末端複素環において2位又は5位の水素基が脱離し、さらにモノマーであるピロールからなる Py の2位又は5位の水素基が脱離することで、重合体高分子鎖 $PPy(n)$ と Py とが合成され、 $n+1$ 個のピロールからなるポリピロールの重合体高分子鎖 $PPy(n+1)$ が生成される。

【0030】このような反応形態は、導電性高分子が生成される酸化重合にも当てはまる。つまり、導電性高分子の酸化重合反応は逐次反応であるため、重合の進行は酸化剤量によって制限され、酸化剤が全量消費された時点で反応は停止する。例えば、ピロールを合成する場合、ピロールのモル数の最大2倍のモル数の酸化剤が消費されて反応が停止する。さらに、酸化重合反応は、モノマー濃度、酸化剤濃度、重合反応温度により、導電性高分子の重合度、導電性高分子の分子量分布等を制御することができる。つまり、モノマーと酸化剤との混合比によって、導電性高分子の重合度、導電性高分子の分子量分布等を制御することができる。

【0031】具体的には、モノマーを含有するモノマー溶液と酸化剤を含有する酸化剤溶液とを混合し、モノマーを酸化重合させて導電性ポリマー粒子を含有する懸濁液を調製する場合、モノマー溶液中のモノマーのモル数を、酸化剤溶液中の酸化剤のモル数よりも小さくし、懸濁液中でモノマーの酸化重合を完了させることで、導電性ポリマー粒子の組成、導電性ポリマー粒子の濃度が経時的に変化しない懸濁液を得ることができる。懸濁液の調製は、 $-5^{\circ}\text{C}\sim 70^{\circ}\text{C}$ の雰囲気下で行うのが好ましい。

【0032】密栓容器中で上記懸濁液を250時間放置しても、懸濁液の液状、導電性ポリマー粒子の沈降等が変化することはなかった。さらに、雰囲気温度を $-5^{\circ}\text{C}\sim 40^{\circ}\text{C}$ の範囲で変化させ、密栓容器中で上記懸濁液を250時間放置しても、懸濁液の液状、導電性ポリマー

粒子の沈降等が経時的に変化することはない。即ち、雰囲気温度を $-5^{\circ}\text{C}\sim 40^{\circ}\text{C}$ において、上述したように調製した懸濁液中の導電性ポリマー粒子濃度は、経時的に変化するものではない。

【0033】前述したように調製した懸濁液に再度モノマーを添加して、懸濁液中に残存している酸化剤によって新たに添加したモノマーを酸化重合させるように調製した重合液を用いて、本実施の形態の固体電解コンデンサの導電性高分子層を形成する。モノマー溶液と酸化剤溶液を混合させて調製した懸濁液中の導電性ポリマー濃度及びかかる懸濁液にモノマーを再添加して調製した重合液中の導電性ポリマー濃度を図1に示す。図に示すように、懸濁液調製完了後のポリマー粒子の濃度は、経時的には安定している。

【0034】上記実施の形態では、酸化剤が残存している懸濁液、即ち酸化作用を有する懸濁液にモノマーを添加して重合液を調製したが、本発明はこれに限定されるものではない。例えば、酸化作用を有する酸化剤溶液とモノマーを含有するモノマー溶液と懸濁液とを混合して重合液を調製してもよいし、モノマーを含有するモノマー溶液と酸化作用を有する懸濁液とを混合して重合液を調製してもよい。

【0035】固体電解コンデンサの導電性高分子層を形成する際には、酸化剤のモル数に対するモノマーのモル数を $1/9$ 倍 $\sim 8/9$ 倍となるように、モノマー溶液と酸化剤溶液とを調製した懸濁液を用いる。詳細には、モノマーのモル数を酸化剤のモル数の $1/9$ 倍とし、 40°C で24時間攪拌させて酸化重合反応させ調製した懸濁液を用いるのがより好ましい。このように調製した懸濁液が最も液状及びポットライフに優れているので、かかる懸濁液を用いて固体電解コンデンサの導電性高分子層を形成することで、固体電解コンデンサのESR及びLC不良率を最も低減させることができる。

【0036】上述したように、懸濁液を調製する際、酸化剤のモル数に対するモノマーのモル数を $1/9$ 倍 $\sim 8/9$ 倍とするのが好ましいが、本発明はこれに限定されるものではなく、酸化剤のモル数に対するモノマーのモル数は、 0.1 倍 ~ 0.9 倍であればよい。また、モノマーを3, 4-エチレンジオキシチオフェン、酸化剤をp-トルエンスルホン酸鉄(III)とする場合、酸化剤のモル数に対するモノマーのモル数は、 0.05 倍 ~ 0.4 倍であればよい。

【0037】このように作製した導電性高分子層は、陰極導体層と密接することができるように可塑性及び柔軟性の少なくとも一方を有し、導電性ポリマー粒子によって形成された凹凸を有するものである。凹凸の形態は、フィルム状のポリマー層中に粒子状ポリマーが点在する形状をとっており、初期に液中で重合反応させるために添加したモノマーの酸化剤に対するモル比率に比例して、粒子状ポリマーの重合比率が増減される。この導電

性ポリマー粒子からなる凹凸によって、陰極導体層と導電性高分子層とが接触する接合面が増大されるので、固体電解コンデンサのESR及びLC不良率が低減される。

【0038】さらに、陰極導体層と導電性高分子層とが接触する接合面を増大させるために、導電性高分子層に含有される導電性ポリマー粒子の寸法を $100\mu\text{m}$ 以下とするのが好ましい。導電性ポリマー粒子の重量は、導電性高分子層の重量の30%以下であるのが、さらに好ましい。

【0039】具体的には、モノマーとして、複素環式有機化合物又は芳香族有機化合物として用いるのが好ましい。さらに、具体的には、モノマーとして、ピロール、ピロールの誘導体、チオフェン、チオフェンの誘導体、フラン、フランの誘導体、セレンフェン、セレンフェンの誘導体、アニリン、アニリンの誘導体、フェニレン、フェニレンの誘導体、ナフタレン、ナフタレンの誘導体、アントラセン、アントラセンの誘導体、ピレン、ピレンの誘導体、アズレン、アズレンの誘導体、及び3,4-エチレンジオキシチオフェン等から選択されたものであるのが好ましい。さらに、酸化剤として、3価の鉄イオンの錯体等を用いるのが好ましい。このような酸化剤及びモノマーから形成されたポリマー粒子は、陰極導体層と導電性高分子層とが接触する接合面を増大させることができる。

【0040】以下、上述した方法で形成した導電性高分子層を備えている固体電解コンデンサについて具体的に説明する。固体電解コンデンサの陽極導体として、タンタル、アルミニウム、チタン、ニオブ、ジルコニウム、亜鉛等の弁作用を有する金属が用いられる。また、静電容量を大きくするため、陽極導体は、上記金属の微粒子からなる焼結体、又はエッチング等の拡面処理を施した金属箔であることが好ましい。陽極導体の表面には、公知の電気化学的な陽極酸化法によって形成された誘電体層が形成されている。

【0041】さらに、誘電体層上には固体電解質層が形成されている。固体電解質層としては、二酸化マンガンの導電性酸化物又は導電性高分子化合物が用いられる。

【0042】さらに、固体電解質層上には、上記の方法で形成された導電性高分子層を介して陰極導体層が形成されている。通常、陰極導体層は、カーボン層と銀ペースト層とから構成されており、カーボン層は、銀ペースト層と導電性高分子層との密着性を向上させるため、銀ペースト層と導電性高分子層との間に介在している。この陰極導体層は、導電性高分子層を形成した陽極導体をカーボン微粒子が含有されたサスペンション水性液に浸漬し、導電性高分子層上にサスペンション水性液を塗布した後、水分を乾燥、固化させ、カーボン層を形成し、さらに前記カーボン層を形成した陽極導体を、銀ペイント

液中に浸漬した後、乾燥、固化させること銀ペースト層を形成することで完成する。なお、陰極導体層は、銀ペースト層のみから形成されるものであってもよい。

【0043】上記実施の形態の固体電解コンデンサは、誘電体層と陰極導体層とを間に電解質と導電性高分子層とを備えた構造であるが本発明はこれに限定されるものではなく、誘電体層上に上述した方法で導電性高分子層を形成し、この導電性高分子層上に陰極導体層を形成したものであってもよい。

10 【0044】

【実施例】以下に、本発明の実施例について説明する。

【0045】（実施例1）実施例1として、図2及び図3に示すタンタル電解コンデンサ17を作製した。詳細には、固体電解質層として導電性高分子化合物であるポリピロールを使用し、弁金属であるタンタルの微粉末焼結体を陽極導体とし、導電性高分子層の形成方法としては化学酸化重合法を採用した。

【0046】最初に、約 $70000\mu\text{F}\cdot\text{V/g}$ のタンタル微粉末を陽極引き出し用タンタルワイヤーリードとともに成形焼結して、寸法 $1.4\text{mm}\times 3.0\text{mm}\times 3.8\text{mm}$ のタンタル焼結体1を形成した。次に、タンタル焼結体1をリン酸水溶液中化成電圧30Vで化成して、表面に誘電体層2を形成し、洗浄、乾燥を経て化成済焼結体ペレットとした。

【0047】次に、イソプロピルアルコールを10vol%含有する水溶液中に、ピロールを 0.1mol/l となるように溶解させ、モノマー溶液を調製した。さらに、イソプロピルアルコールを10vol%含有する水溶液に、酸化剤として硫酸鉄(III)を 0.1mol/l 、その他の添加物としてアルキルナフタレンスルホン酸イオンのNa塩を 0.05mol/l となるように溶解させ、酸化剤溶液を調製した。

【0048】続いて、先に作製した化成済焼結体ペレットを、モノマー溶液に浸漬した後、酸化剤溶液に浸漬して、焼結体ペレットの空孔内部の誘電体層2の表面に導電性高分子重合体を形成し、洗浄及び乾燥を行った。この操作を30回繰り返し、適時0.1%リン酸水溶液中で、化成電圧30Vを印加して、誘電体層2を修復する再化成を行った。次に、約90℃の純水中で焼結体ペレットを洗浄し、さらに、約120℃の雰囲気中で乾燥を行い、十分な量の良質な固体電解質層3を誘電体層2上に形成した。

【0049】次に、エチレンジオキシチオフェン（以下、EDTと呼ぶ）1.0g、p-トルエンスルホン酸鉄(III)40wt%を含有するn-ブタノール溶液95g、及びn-ブタノール17gを密栓容器中で混合し、雰囲気温度40℃で24時間重合反応をさせ、懸濁液を調製した。

【0050】さらに、約5℃～15℃に冷却した懸濁液113gに対し、EDTを8g添加し、スターラーで攪

拌して重合液を調製し再度約5～15℃に冷却し、固体電解質層3を形成した焼結体ペレットを重合液に3分間浸漬させた。この重合液から焼結体ペレットを引き上げた後、30℃～40℃の雰囲気中で溶媒を気化させ、ポリマー前駆体形成を行った。次に、80℃～160℃の雰囲気中で20分間、EDTポリマーの重合促進させた。このEDT重合工程を1～4回繰り返した。次に、焼結体ペレットをイソプロピルアルコール中で洗浄し、0.1%リン酸—10%イソプロピルアルコールの水溶液中で、化成電圧20Vを印加して、誘電体層2の再化成を行い、さらに、40℃～90℃の純水中で焼結体ペレットを洗浄し、室温～120℃の雰囲気中で焼結体ペレットを乾燥させた。このようにして、EDTポリマーからなる導電性高分子層4を形成した。

【0051】次に、導電性高分子層4を形成した焼結体ペレットを、カーボン微粒子を含有する水性サスペンション液に浸漬し、導電性高分子層4の表面に水性サスペンション液を塗布し、130℃に30分間放置し、乾燥、固化させてカーボン層9を形成した。さらにカーボン層9を形成した焼結体ペレットを、同様に銀ペイント液中に浸漬した後、145℃で1時間乾燥、固化させて銀ペイント層10を形成した。こうして、カーボン層9と銀ペイント層10からなる陰極導体層5が完成させ、タンタル固体電解コンデンサ素子16を完成させた。

【0052】次に、導電性接着剤12を用いて陰極側を陰極外部引出し端子13に接続し、陽極側はあらかじめ取り付けあったタンタルワイヤーを陽極外部引出し端子14に溶接した。さらにコンデンサ素子16をエポキシ樹脂15で外装し、固体電解コンデンサ17を作製した。作製したコンデンサのESRをインピーダンスアナライザで測定し、さらに印加電圧とし6V、30秒後の漏れ電流(LC)を測定した。

【0053】(実施例2) 実施例2として、以下のようタンタル電解コンデンサを作製した。まず、上記実施例1と同一の焼結体ペレットに、実施例1と同様の方法で誘電体層を形成し、化成済焼結体ペレットを作製した。次に、EDT1.5g、p-トルエンスルホン酸鉄(III)を40wt%含有するn-ブタノール溶液95g、及びn-ブタノールを17g密栓容器中で混合し、雰囲気温度40℃で24時間重合反応を行い懸濁液を調製した。

【0054】さらに、約5～15℃に冷却した懸濁液113gに対し、EDTを8g添加し、スターラーで攪拌して重合液を調製し、この重合液を再度に約5～15℃に冷却し、化成済焼結体ペレットを20分間浸漬させた。その後、この焼結体ペレットを液跳ねなどが無いように重合液から引き上げ、約40℃の雰囲気中で約3時間の重合反応を行い、室温雰囲気中に取り出して約10分間放置冷却して、EDTを重合させた。このEDT重合工程を5～10回繰り返した。次に、焼結体ペレット

をイソプロピルアルコール中で洗浄し、0.1wt%リン酸を含有する10wt%イソプロピルアルコールの水溶液中で、化成電圧20Vを、10分間印加して、誘電体層の再化成を行い、さらに40～90℃の純水中で洗浄し、室温～120℃の雰囲気中で乾燥させた。このようにして、EDTポリマーからなる導電性高分子化合物からなる電解質層を形成した。次に、カーボン層、銀ペイント層を実施例1と同様に形成し、タンタル固体電解コンデンサを作製し、ESR、LCを測定した。

【0055】(比較例1) 比較例1として、以下のようタンタル固体電解コンデンサを作製した。上記実施例1と同一の焼結体ペレットを用いて、実施例1と同様の方法で誘電体層を形成した。さらに、固体電解質としてポリピロールを、焼結体ペレットの空孔内部の誘電体層上に形成した。

【0056】次に、EDT1mol/lと、p-トルエンスルホン酸鉄(III)1mol/lを含有するn-ブタノール溶液とを混合した重合液中に、固体電解質層を形成した焼結体ペレットを3分間浸漬した。続いて、焼結体ペレットを重合液から引き上げ、室温～40℃の雰囲気中で15分間放置し、続いて約80℃～160℃の雰囲気中で20分間放置してEDTの重合形成を行った。このEDT重合工程を2～5回繰り返して、導電性高分子層を形成した。以下実施例1と同様にカーボン層と銀ペイント層とを形成し、陽陰極端子の取り付け、エポキシ外装樹脂によるモールド形成を行い、比較例1の固体電解コンデンサを作製し、ESR、LCを測定した。

【0057】(比較例2) 比較例2として、以下のようタンタル固体電解コンデンサを作製した。比較例2のタンタル固体電解コンデンサの電解質層は、EDT10g、p-トルエンスルホン酸鉄(III)95g、及びn-ブタノール17gを混合調製し、これを重合液として用いて形成した。それ以外の製造方法は、上記実施例2と同じである。さらに、比較例2の固体電解コンデンサのESR、LCを測定した。

【0058】(比較例3) 比較例3として、以下のようタンタル固体電解コンデンサを作製した。上記実施例1と同一の焼結体ペレットを用いて、実施例1と同様の方法で誘電体層を形成した。さらに、固体電解質としてポリピロールを焼結体ペレットの空孔内部の誘電体層上に形成した。次に、EDT1mol/lとp-トルエンスルホン酸鉄(III)1mol/lを含有するn-ブタノール溶液とを混合し、約5℃で90時間攪拌しながら、EDTを重合させた重合液中に、固体電解質層を形成した焼結体ペレットを3分間浸漬させた。さらに、焼結体ペレットを重合液から引き上げた後、室温～40℃の雰囲気中で15分間放置し、続いて約80～160℃の雰囲気中で20分間放置してEDT重合形成を行った。このEDT重合工程を2～5回繰り返して、導電性高分子層を形成した。以下、上記実施例1と同様にカーボ

ン層と銀ペイント層とを形成し、陽陰極端子の取り付け、エポキシ外装樹脂によるモールド形成を行い、比較例 3 の固体電解コンデンサを作製し、ESR、LC を測定した。

【0059】上記実施例 1、2、及び比較例 1～3 の固 *

	ESR (mΩ) (1MHz)	LC 不良率 (%)
実施例 1	17～25	3
実施例 2	20～26	4
比較例 1	23～40	10
比較例 2	25～40	8
比較例 3	23～30	5

【0061】ESR 及び LC 不良率を比較すると、実施例の固体電解コンデンサは、比較例の固体電解コンデンサよりも優れていることは、表 1 から明らかである。

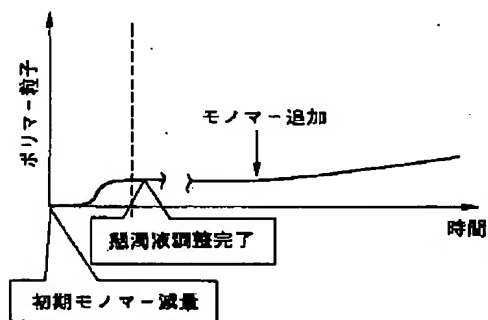
【0062】

【発明の効果】以上に説明したように、本発明の電解コンデンサの製造方法は、導電性ポリマー粒子を含有する懸濁液に導電性ポリマーの基本単位であるモノマーを添加して重合液を調製し、誘電体層が形成されている陽極導体を重合液に浸漬して、該誘電体層上に導電性ポリマー粒子を含有する導電性高分子層を形成して、この導電性高分子層を固体電解質層とする固体電解コンデンサを製造するものである。本発明の製造方法によれば、ESR の優れた電解コンデンサを生産性よく製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の実施の形態の固体電解コンデンサの

【図 1】



* 体電解コンデンサの ESR 及び LC 不良率を以下の表 1 に示す。

【0060】

【表 1】

導電性高分子層を形成する際に用いられるモノマー溶液と酸化剤溶液とからなる混合液中の導電性ポリマー粒子濃度を示す。

【図 2】 本発明の実施の形態にかかる固体電解コンデンサの拡大断面図を示す。

【図 3】 本発明の実施の形態にかかる固体電解コンデンサの断面図を示す。

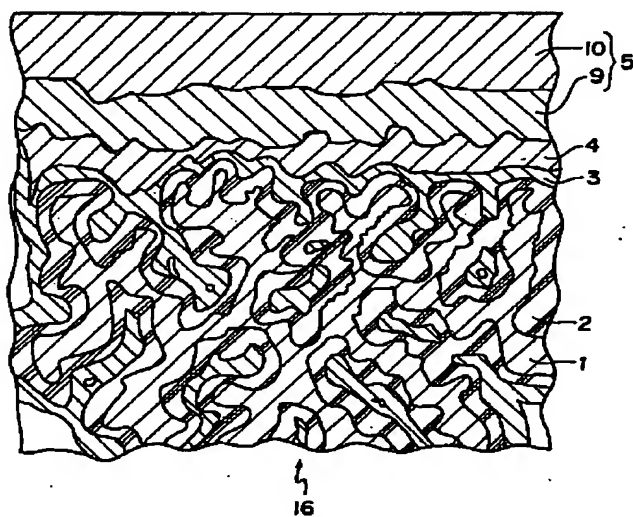
20 【図 4】 固体電解コンデンサの導電性高分子層と陰極導体層との接合界面の拡大断面図を示す。

【図 5】 固体電解コンデンサの導電性高分子層を形成する際に用いられるモノマー溶液と酸化剤溶液とからなる混合液中の導電性ポリマー粒子濃度を示す。

【符号の説明】

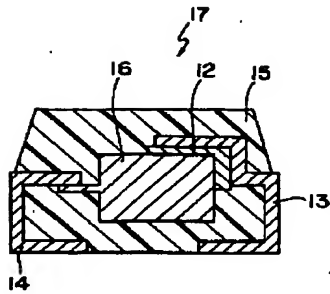
1…陽極導体、2…誘電体層、3…電解質層、4…導電性高分子層、5 陰極導体層、9…カーボン層、10…銀ペースト層。

【図 2】

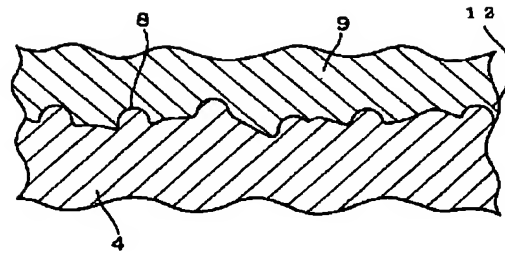


Rest Available Copy

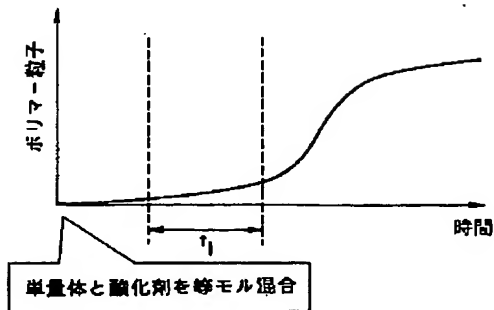
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

(72) 発明者 辻川 義彦
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内
(72) 発明者 橋本 英雄
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 棚橋 正和
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内
(72) 発明者 加藤 寿孝
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

Best Available Copy